

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-319422

(43)Date of publication of application : 03.12.1996

(51)Int.Cl.

C08L 83/04

C08G 77/14

C08K 5/54

(21)Application number : 07-151181

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 26.05.1995

(72)Inventor : IWAHARA TAKANAO

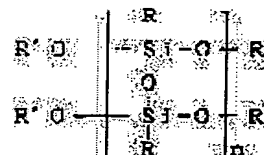
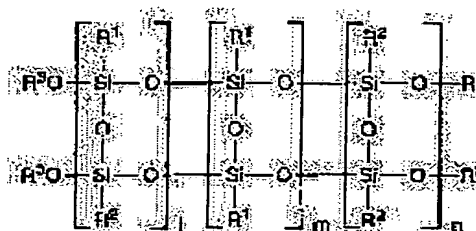
(54) METHOD FOR MAKING MOLDING BASED ON LADDER POLYSILOXANE

(57)Abstract:

PURPOSE: To make a molding based on a specified silsesquioxane ladder polymer and having any desired shape, high heat resistance and high modulus while fully utilizing the inherent features of the polymer by compression-molding and curing the polymer.

CONSTITUTION: This molding is made by compression-molding (desirably precuring by heating the polymer to 50-300° C and compression-molding the precured product under conditions of 50-500° C and 1-500kgf/cm²) a silsesquioxane ladder polymer having a number-average molecular weight of 300 or above and represented by formula I [wherein R¹ is a monovalent hydrocarbon group; R² is a monovalent aromatic hydrocarbon group; R³ is H or a monovalent hydrocarbon group; (l), (m) and (n) are each 0 or a positive integer satisfying the formula: 2≤(l)+(m)+(n)] [e.g. a compound of formula II [wherein R is phenyl or methyl; R' is H or ethyl; and (n)≥2]] and curing the compression molding.

According to the above process, the conventionally difficult production of a cured molding which has any desired shape and retains the inherent excellent properties such as heat resistance and abrasion resistance can be facilitated.



BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-319422

(43) 公開日 平成8年(1996)12月3日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08L 83/04	LRM		C08L 83/04	LRM
C08G 77/14	NUG		C08G 77/14	NUG
C08K 5/54			C08K 5/54	

審査請求 未請求 請求項の数8 F D (全9頁)

(21) 出願番号 特願平7-151181

(22) 出願日 平成7年(1995)5月26日

特許法第30条第1項適用申請有り 1994年12月5日～12月6日 財団法人高分子素材センター・財団法人日本産業技術振興協会主催の「産業科学技術研究開発第2回ケイ素系高分子材料シンポジウム」において文書をもって発表

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 岩原 孝尚

兵庫県神戸市西区狩場台3丁目7番15-206

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ラダー型ポリシロキサンを主成分とする成形体の作製方法

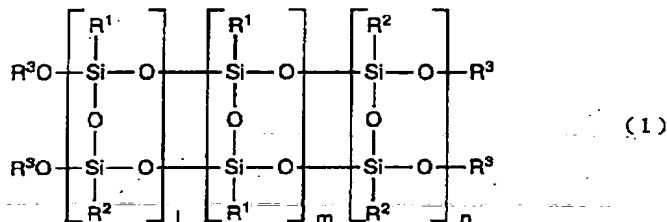
(57) 【要約】

【目的】 ラダー型ポリシロキサンのもつ特性を活かしなが、任意の形状の高耐熱性、高弾性率をもつ成形体の作製方法を提供すること。

【構成】 ① (A) 成分として、一般式 (1) (式中、 R^1 は1価の炭化水素基を表し、互いに同一でも異なってもよい、 R^2 は1価の芳香族炭化水素基を表し、互いに同一でも異なってもよい、 R^3 は水素原子または1価

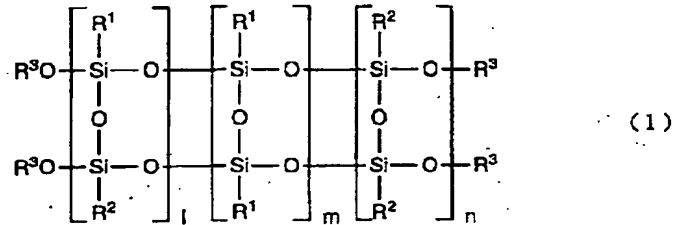
の炭化水素基を表し、 l 、 m 、 n は $2 \leq l+m+n$ を満足する0または正の整数を表す) で示される数平均分子量300以上のシルセスキオキサンラダーオリゴマーを、50～300℃に加熱して予備硬化させた後、50～500℃、1～500kgf/cm²の条件で圧縮成形することとを特徴とする任意の形状の成形体作製方法。

【化1】



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)成分として、一般式(1)

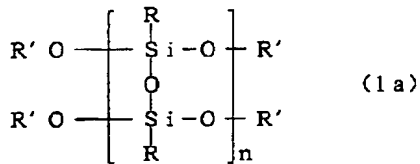


(式中、 R^1 は1価の炭化水素基を表し、互いに同一でも異なってもよい、 R^2 は1価の芳香族炭化水素基を表し、互いに同一でも異なってもよい、 R^3 は各々独立して水素原子または1価の炭化水素基を表し、 l 、 m 、 n は $2 \leq l+m+n$ を満足する0または正の整数を表す)で示される数平均分子量300以上のシルセスキオキサンラダーポリマーを溶融圧縮成形することを特徴とする成形体の作製方法。

【請求項2】 (A)成分として、前記一般式(1)で示される数平均分子量300以上のシルセスキオキサンラダーポリマーを、50～300℃に加熱して予備硬化させた後、50～500℃、1～500kgf/cm²の条件で圧縮成形することを特徴とする成形体の作製方法。

【請求項3】 (A)成分が一般式(1a)

【化2】



(式中、 R は各々独立にフェニル基あるいはメチル基を表し、 R' は水素あるいはエチル基を表し、 n は2以上の整数)で示されることを特徴とする請求項1または2記載の成形体の作製方法。

【請求項4】 (B)成分としてシラノール縮合触媒を必須成分として予備硬化前、予備硬化中、あるいは／および成形前に(A)成分と混合する請求項1～3のいずれか1項に記載の成形体の作製方法。

【請求項5】 (C)成分として、加水分解・縮合反応可能な多官能性ケイ素化合物、シラノール化合物、水、微粉末含水シリカ・無水シリカなどのシリカ系架橋剤からなる群より選ばれる少なくとも1種以上の成分を必須成分として予備硬化前、予備硬化中、あるいは／および成形前に(A)成分と混合する請求項1～3のいずれか1項に記載の成形体の作製方法。

【請求項6】 (B)成分と(C)成分とを必須成分として予備硬化前、予備硬化中、あるいは／および成形前に(A)成分と混合する請求項1～3のいずれか1項に記載の成形体の作製方法。

【化1】

【請求項7】 (A)成分100重量部に対して、1～200体積部の有機溶媒を用いて(A)成分以外の成分を(A)成分中に均一に溶解あるいは分散させておくことを特徴とする請求項4～6の何れか1項に記載の成形体の作製方法。

【請求項8】 請求項1～7の何れか1項に記載の成形体の作製方法で成形した成形体を50～500℃で一定時間加熱後処理することを特徴とする成形体の硬化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、シルセスキオキサンラダーポリマーを主成分とするアルコキシシリル基の加水分解・縮合反応および／またはシラノール基の縮合反応(以下、単に縮合反応と呼ぶ)により硬化可能な硬化性組成物を圧縮成形することにより任意の形状の成形体を得る方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 オルガノポリシルセスキオキサンは梯子状の構造をもつラダー型ポリシロキサンであり、耐熱性や硬度、耐摩耗性など優れた特性を示すため、コーティング材料や、電気絶縁膜などに利用されている。しかしこのような特性をもつ反面、脆弱であるだけでなく、このようなラダー型ポリシロキサンの硬化は水やアルコールなどを副生する縮合反応によるものであるため、一定以上の膜厚を形成することは非常に困難であり、もっぱら薄膜やコーティング膜として用いられているにすぎない。そのため成形体としての応用については検討がなされていなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、ラダー型ポリシロキサンのもつ特性を活かしながら、任意の形状の高耐熱性、高弾性率をもつ成形体の作製方法を提供することにある。

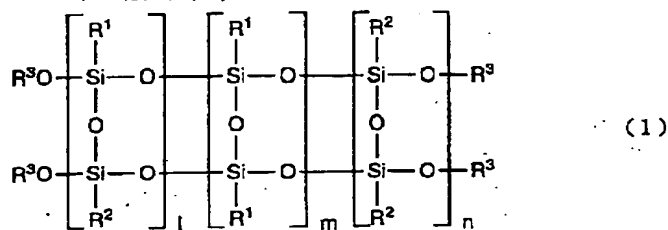
【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の目的はシルセスキオキサンラダーポリマーを圧縮成形、硬化させることにより達成された。予備硬化条件、成形条件を適正化し、場合によっては触媒、多官能性架橋剤、水、あるいはシリカ系架橋剤を組み合わせた硬化性組成物を構成することにより高い機械的強度をもつ成形体を作製するこ

とが出来た。

【0005】すなわち、本発明は、以下の構成である。

【0006】① (A) 成分として、一般式 (1)



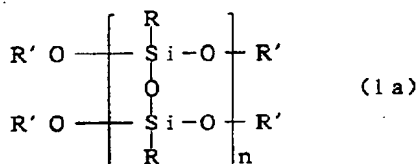
【0008】(式中、 R^1 は1価の炭化水素基を表し、互いに同一でも異なってもよい、 R^2 は1価の芳香族炭化水素基を表し、互いに同一でも異なってもよい、 R^3 は各々独立して水素原子または1価の炭化水素基を表し、 l 、 m 、 n は $2 \leq l+m+n$ を満足する0または正の整数を表す) で示される数平均分子量300以上のシルセスキオキサンラダーポリマーを溶融圧縮成形することを特徴とする成形体の作製方法。

【0009】② (A) 成分として、前記一般式 (1) で示される数平均分子量300以上のシルセスキオキサンラダーポリマーを、50～300℃に加熱して予備硬化させた後、50～500℃、1～500kgf/cm² の条件で圧縮成形することを特徴とする成形体の作製方法。

③ (A) 成分が一般式 (1a)

【0010】

【化4】



【0011】(式中、 R は各々独立にフェニル基あるいはメチル基を表し、 R' は水素あるいはエチル基を表し、 n は2以上の整数) で示されることを特徴とする前記①または②記載の成形体の作製方法。

④ (B) 成分としてシラノール縮合触媒を必須成分として予備硬化前、予備硬化中、あるいは／および成形前に (A) 成分と混合する前記①～③のいずれか1項に記載の成形体の作製方法。

【0012】⑤ (C) 成分として、加水分解・縮合反応可能な多官能性ケイ素化合物、シラノール化合物、水、微粉末含水シリカ・無水シリカなどのシリカ系架橋剤からなる群より選ばれる少なくとも1種以上の成分を必須成分として予備硬化前、予備硬化中、あるいは／および成形前に (A) 成分と混合する前記①～③のいずれか1項に記載の成形体の作製方法。

【0013】⑥ (B) 成分と (C) 成分とを必須成分として予備硬化前、予備硬化中、あるいは／および成形前

【0007】

【化3】

に (A) 成分と混合する前記①～③のいずれか1項に記載の成形体の作製方法。

⑦ (A) 成分100重量部に対して、1～200体積部の有機溶媒を用いて (A) 成分以外の成分を (A) 成分中に均一に溶解あるいは分散させておくことを特徴とする前記④～⑥の何れか1項に記載の成形体の作製方法。

【0014】⑧ 前記①～⑦の何れか1項に記載の成形体の作製方法で成形した成形体を50～500℃で一定時間加熱後処理することを特徴とする成形体の硬化方法。

以下、本発明について詳しく説明する。本発明の (A) 成分であるシルセスキオキサンラダーポリマーは式

(1) で表される構造を有し、その数平均分子量は300以上である。式中、 R^1 は1価の炭化水素基であり、互いに同一でも異なってもよく、好ましくはメチル基である。 R^2 は1価の芳香族炭化水素基であり、互いに同一でも異なってもよく、好ましくはフェニル基である。 R^3 は水素原子または1価の炭化水素基であり、好ましくはメチル基またはエチル基である。 l 、 m 、 n は $2 \leq l+m+n$ を満足する0または正の整数である。

【0015】式 (1) において、1個の繰り返し単位 (以下、この単位を1単位という) における R^1 と R^2 は1単位毎に同一でも異なってもよい。このことは m 個の繰り返し単位 (以下、この単位を m 単位という) の R^1 についても同様であり、 n 個の繰り返し単位 (以下、この単位を n 単位という) の R^2 についても同様である。また、1単位、 m 単位および n 単位はブロックであってもこれらが混在したランダムであってもよい。

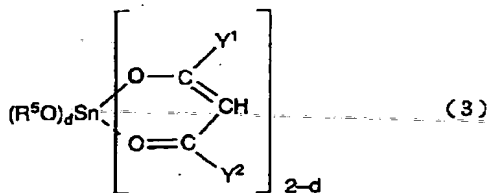
【0016】次に、本発明における (B) 成分のシラノール縮合触媒は、式 (1) で表される (A) 成分のシルセスキオキサンラダーポリマーの末端官能基 SiOR^3 の加水分解・縮合反応を促進させるために用いることができる。また、本発明における (C) 成分である加水分解・縮合反応可能な多官能性ケイ素化合物、水、あるいはシリカ系架橋剤を併用する場合には、それらに含有されるアルコキシ基やシラノール基、もしくは加水分解によって生成するシラノール基間での縮合反応、あるいは該官能基と式 (1) で表されるシルセスキオキサンラダーポリマーの末端官能基 SiOR^3 の縮合反応を促進させることが可能である。

【0017】(B)成分としては、各種酸触媒、アルカリ触媒、あるいは有機金属化合物などの従来公知のものを広く使用することができ、特に制限されないが、その具体例としては、酸触媒として例えば塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、リン酸、リン酸エステル、活性白土、塩化鉄、ホウ酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などが挙げられる。アルカリ触媒としては例えばアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属のアルコキシド、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、テトラアルキルフォスフォニウムヒドロキシド、アミン化合物などが挙げられる。アミン化合物としては、例えばピリジン、ピコリン、ルチジン、ピラジン、ピペリドン、ピペリジン、ピペラジン、ピラゾール、ピリダジン、ピリミジン、ピロリジン、ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセン-7(DBU)、あるいはこれらアミン系化合物のカルボン酸などとの塩、過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂、過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアミノ基を有するシランカップリング剤などが挙げられる。また、テトラブチルアンモニウムフルオリド、フッ化カリウム、フッ化ナトリウムなどのフッ素系化合物なども用いることができる。

【0018】有機金属化合物触媒には、錫、鉛、亜鉛、鉄、コバルト、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、ホウ素などの有機酸塩、アルコキシド、キレートがある。本発明で使用する錫系触媒の具体例としては、例えば一般式(3)

【0019】

【化5】



【0020】(R⁵は置換または非置換の1価の炭化水素基を表す。例えば、アルキル基、クロロメチル基などのような置換アルキル基、ビニル基、アリル基などのよ

うなアルケニル基、フェニル基、トリル基などのようなアリール基などが挙げられる。Y¹, Y²は炭素数が1から8のアルキル基、アルコキシ基、dは0、1、または2)で示される。あるいは例えば一般式(4)

【0021】

【化6】

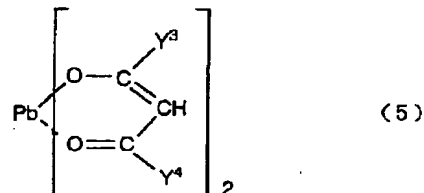


【0022】(R⁶は置換または非置換の1価の炭化水素基を表す。例えば、アルキル基、クロロメチル基などの置換アルキル基、ビニル基、アリル基などのアルケニル基、フェニル基、トリル基などのようなアリール基などが挙げられる)で示される。例えば、錫(II)メトキシド、錫(II)エトキシド、錫(II)2, 4-ペンタンジオネート、錫(II)オクトエート、酢酸錫(II)、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレート、ジブチル錫ジアセテート、ナフテン酸錫、ジブチル錫オキサドとフタル酸エステルとの反応物、ジブチル錫ジアセチルアセトナートなどが挙げられる。

【0023】本発明で使用する鉛触媒の具体例としては、例えば一般式(5)

【0024】

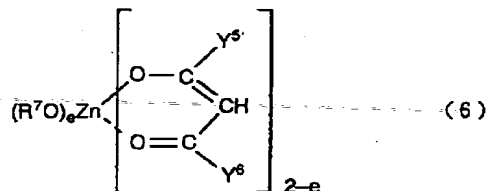
【化7】



【0025】(Y³, Y⁴は置換または非置換の炭素数が1から8のアルキル基、アルコキシ基である)で示される。例えば、鉛(II)ヘキサフルオロペンタンジオネート、鉛(II)2, 4-ペンタンジオネート、鉛(II)2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート、オクチル酸鉛などが挙げられる。本発明で使用する亜鉛系触媒の具体例としては、例えば一般式(6)

【0026】

【化8】



【0027】(R⁷は置換または非置換の1価の炭化水素基を表す。例えば、アルキル基、クロロメチル基などのような置換アルキル基、ビニル基、アリル基などのアルケ

ニル基、フェニル基、トリル基などのようなアリール基などが挙げられる。 Y^6 、 Y^6 は炭素数が1から8のアルキル基、アルコキシ基、 e は0、1、または2)で示される。あるいは例えば一般式(7)

【0028】

【化9】

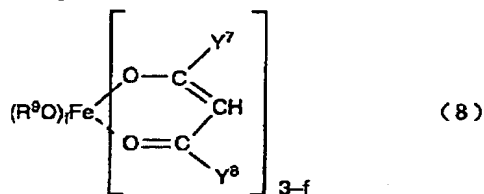


【0029】(R^8 は置換または非置換の1価の炭化水素基を表す。例えば、アルキル基、クロロメチル基のような置換アルキル基、ビニル基、アリル基などのアルケニル基、フェニル基、トリル基などのようなアリール基などが挙げられる)で示される。例えば、ジメトキシ亜鉛、ジエトキシ亜鉛、亜鉛メトキシエトキシド、亜鉛2,4-ペンタンジオネート、酢酸亜鉛、亜鉛2-エチルヘキサノエート、ギ酸亜鉛、メタクリル酸亜鉛、亜鉛ネオデカノエート、ウンデシレン酸亜鉛、オクチル酸亜鉛などが挙げられる。

【0030】この出願発明において用いられる鉄触媒の具体例としては、例えば一般式(8)

【0031】

【化10】

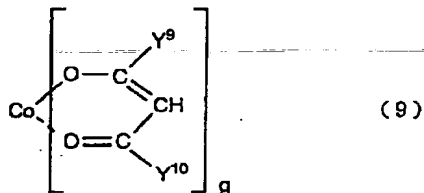


【0032】(R^9 は置換または非置換の1価の炭化水素基を表す。例えば、アルキル基、クロロメチル基のような置換アルキル基、ビニル基、アリル基などのアルケニル基、フェニル基、トリル基などのようなアリール基などが挙げられる。 Y^7 、 Y^8 は置換または非置換の炭素数が1から8のアルキル基、アルコキシ基、 f は0、1、2、または3)で示される。例えば、鉄(III)ベンゾイルアセトネート、鉄(III)エトキサイド、鉄(III)2,4-ペンタンジオネート、鉄(III)トリフルオロペンタンジオネート、オクチル酸鉄などが挙げられる。

【0033】本発明で使用するコバルト系触媒の具体例としては、例えば一般式(9)

【0034】

【化11】



【0035】(Y^9 、 Y^{10} は置換または非置換の炭素数

が1から8のアルキル基、アルコキシ基、 g は2または3)で示される。例えば、コバルト(II)2,4-ペンタンジオネート、コバルト(III)2,4-ペンタンジオネートなどが挙げられる。本発明で使用するチタン系触媒の具体例としては、例えばテトラアルキルオルソチタネートやチタンキレートなどがある。テトラアルキルオルソチタネートは、例えば一般式(10)

【0036】

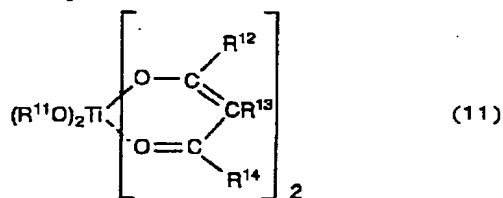
【化12】



【0037】(式中、 R^{10} は置換または非置換の1価の炭化水素基、好ましくは炭素数1から4の炭化水素基である)で表される。このような1価の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基などが挙げられる。チタンキレートは、例えば一般式(11)

【0038】

【化13】



【0039】(式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{14} は1価の炭化水素基を表し、 R^{13} は水素原子または1価の炭化水素を表す)で示される。このようなチタンキレートとしては、例えばジイソプロポキシビス(アセト酢酸エチル)チタン、ジイソプロポキシビス(アセト酢酸メチル)チタン、ジイソプロポキシビス(アセチルアセトン)チタン、ジブトキシビス(アセト酢酸エチル)チタンなどが挙げられる。

【0040】この発明において触媒として用いられるアルミニウムアルコキシドの具体例としては、例えば一般式(12)

【0041】

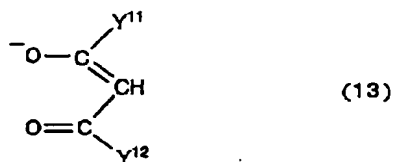
【化14】



【0042】(式中、 R^{15} は置換または非置換アルキル基、 X はアルコキシ基以外の1価の陰性基、 h は0、1、2または3を示す)で示される。最も好ましいアルミニウムアルコキシドは、一般式(12)において h が3の場合であるアルミニウムトリアルコキシドであるが、アルコキシ基の一部が X などで置換された化合物を用いてもよい。 X としては、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- などのハロゲン原子や、一般式(13)

【0043】

【化15】

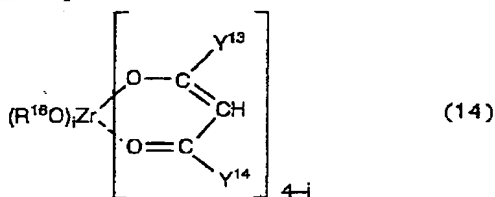


【0044】(Y¹¹およびY¹²は、炭素数が1～8までのアルキル基またはアルコキシ基を示す)で表される陰性基が好ましい。具体的には、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリ第2ブトキシド、アルミニウムジイソプロポキシ第2ブトキシド、アルミニウムジイソプロポキシドアセチルアセトナート、アルミニウムジ第2ブトキシドアセチルアセトナート、アルミニウムジイソプロポキシドエチルアセトアセテート、アルミニウムジ第2ブトキシドエチルアセトアセテートなどが挙げられる。

【0045】この出願発明において触媒として用いられるジルコニウムアルコキシドまたはキレート具体例としては、例えば一般式(14)

【0046】

【化16】



【0047】(R¹⁶は置換または非置換の1価の炭化水素基を表す。例えば、アルキル基、クロロメチル基のような置換アルキル基、ビニル基、アリル基などのアルケニル基、フェニル基、トリル基などのようなアリール基などが挙げられる。Y¹³、Y¹⁴は炭素数が1から8のアルキル基、アルコキシ基、iは0、1、2、3、または4)で示される。具体的には、ジルコニウムテトラブトキシド、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラメトキシド、ジルコニウムトリブトキシドモノアセチルアセトナート、ジルコニウムビスブトキシドモノアセチルアセトナート、ジルコニウムモノブトキシドトリスアセチルアセトナート、ジルコニウムトリブトキシドモノエチルアセチルアセテート、ジルコニウムジブトキシドビスエチルアセトアセテート、ジルコニウムモノブトキシドトリスエチルアセトアセテート、ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、ジルコニウムテトラエチルアセトアセテートなどが挙げられる。

【0048】本発明で使用するホウ素アルコキシド触媒の具体例としては、例えば一般式(15)

【0049】

【化17】



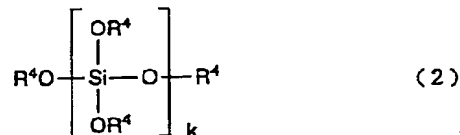
【0050】(R¹⁷は置換または非置換の1価の炭化水素基を表す。例えば、アルキル基、クロロメチル基のような置換アルキル基、ビニル基、アリル基などのアルケニル基、フェニル基、トリル基などのようなアリール基などが挙げられる)で示される。例えば、ホウ素メトキシド、ホウ素エトキシド、ホウ素n-ブトキシドなどが挙げられる。

【0051】これらの触媒は1種類を単独で用いてもよく、また差し支えなければ2種以上を併用してもよい。好ましい触媒は中性の有機金属化合物であり、最も好ましくはチタン系およびアルミニウム系触媒である。具体的に例示するならば、Ti(OiPr)₂(acac)₂、Ti(OnBu)₄、Ti(OMe)₄、Ti(OiPr)₄、Al(OiPr)₃、Al(OiPr)₂(acac)₂、Al(OiPr)₂(acac)、Al(acac)₃等を挙げることができる。触媒の使用量はシルセスキオキサンラダーポリマー100重量部に対して0.01～20重量部であり、好ましくは0.3～10で、最も好ましくは0.5～6重量部である。

【0052】本発明における(C)成分の1つである加水分解・縮合反応可能な多官能性ケイ素化合物は式(2)で表される化合物を好ましく用いることができる。

【0053】

【化18】



【0054】式中、R⁴は1価の有機基である。具体的に例示するならば、Si(OEt)₄、Si(OMe)₃、Si(OAc)₄、MeO{Si(OMe)₂O}_n、Me(n=平均3～6)、EtO{Si(OEt)₂O}_n、Et(n=平均3～6)等を挙げることができる。式(2)で示される以外の化合物としてはMeSi(OMe)₃、MeSi(OEt)₃、MeSi(OAc)₃等を挙げることができる。

【0055】該(C)成分の使用量はシルセスキオキサンラダーポリマー100重量部に対して1～50重量部であり、好ましくは3～50重量部である。本発明の(C)成分の1つとしてシラノール化合物を用いることができる。具体的に例示するならば、PhSi(OH)₃、Ph₂Si(OH)₂、PhMeSi(OH)₂、Me₂Si(OH)₂などを挙げることができる。

【0056】また本発明では、水を添加して用いることができる。水の添加量は任意であるが、(A)成分であるシルセスキオキサンラダーポリマーの末端アルコキシ基に対して5～100mol%が好ましい。また水を上記の加水分解・縮合反応可能な多官能性ケイ素化合物と

併用するとより効果的である。この場合にも水の添加量は任意であるが、該成分及び(A)成分の全てのアルコキシ基に対して5~100mol%が好ましい。

【0057】本発明で使用することができるシリカ系架橋剤は、微粉末の含水シリカあるいは無水シリカである。これらのシラノール基あるいは吸着した水が式

(1)で表されるシルセスキオキサンラダーポリマーの末端官能基 SiOR^3 の縮合反応に関与し、得られる硬化物の物性を改善することができる。また、相溶性改善を目的として表面が疎水化処理されたシリカを用いてもかまわない。シリカ系架橋剤の使用量は、シルセスキオキサンラダーポリマー100重量部に対して5~30重量部が好ましい。これらのシリカ系架橋剤は上記の加水分解・縮合反応可能な多官能性ケイ素化合物、シラノール化合物、水と併用しても構わない。

【0058】さらに上記のような各成分を均一に混合するために有機溶媒を使用することができる。例えば、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、トルエン、クロロホルムなどが挙げられる。有機溶媒の使用量は、シルセスキオキサン100gに対して1~200mLであり、好ましくは10~50mLである。このように、本発明ではシルセスキオキサンラダーポリマーおよびその部分硬化物、各種触媒、有機溶媒、加水分解・縮合反応可能な多官能性ケイ素化合物、シラノール化合物、水、シリカ系架橋剤を混合して用いることができる。

【0059】本発明においては、(A)~(C)成分以外にその目的に応じて種々の成分を添加することができる。例えば、力学的機能を向上する目的で、グラスファイバー、カーボンファイバー、シリコンカーバイドファイバー、シリコンナイトライドファイバー、チタンファイバーあるいはアラミドなどの有機質繊維、チタン酸カリウムウィスカー、マイカ、ガラスフレーク、黒鉛、硫化モリブデン等を添加できる。電気的機能を向上する目的で、金属粉およびセンイ、金属コーティングフィラーを用いることができる。また熱的特性向上のためには水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、三酸化アンチモンなどを用いることができる。

【0060】本発明の成形方法は、硬化時に縮合成分を生成するという点で、同じ硬化形式であるフェノール樹脂の成形方法(予備硬化→粉碎→粉末化→熔融圧縮成形)に準じて検討を行い、形状保持された試験片がえられた。本発明において、前記①記載における熔融圧縮成形は、必ずしも予備硬化を必要としないが、上記ルートの成形方法が好ましい。

【0061】また、前記②記載の圧縮成形とは、熔融圧縮成形を含む概念であり、予備硬化の条件(温度、時間など)と各圧縮成形の際の圧力、温度、時間などを適正化させることが重要である。まず予備硬化は硬化性組成物を金属やガラスなどの型枠に直接、あるいはポリイミドフィルムやアルミホイルなどを敷いて入れ、オープン

を用いて50~300℃に加熱する。あるいは熱ロール、ニーダーなどの加熱可能な混練装置を用いる。高周波加熱装置を用いることも可能である。温度は一定に保ってもよいし、段階的あるいは連続的に昇温させてもよい。加熱することによってシルセスキオキサンラダーポリマーの縮合反応をある程度進行させ、成形性を向上させる。加熱温度と加熱時間は材料の種類によるが、概ね100~200℃で数分~5時間程度の条件が好ましい。加熱条件の設定は成形材料のゲル分率を目安として行い、20~80%、好ましくは40~60%、最も好ましくは50%付近になるように調節する。あるいは粘度、流動性を加熱条件に用いてもよい。この予備硬化の際に、必要に応じて硬化触媒、加水分解・縮合反応可能な多官能性ケイ素化合物、シラノール化合物、水、シリカ系架橋剤などを混合してもよい。混合には乳鉢、冷凍粉碎機、各種ミル・ニーダー・ロール・ホモジナイザー・攪拌装置などを用いることができる。加熱しながら熔融状態で混合を行うとより効果的である。混合・分散を確実に迅速に行うために有機溶媒を使用してもよい。このようにして予備硬化されたサンプルを粉末状・顆粒状・フレーク状・ペレット状・タブレット状などにして金型に入れ、50~300℃に加熱し、1~500kgf/cm²の圧力を加えて成形する。

【0062】加圧前にオープンや高周波余熱装置などの加熱装置を用いて成形材料を予備加熱することにより、成形時間を短縮し、能率を向上させることができる。余熱温度は50~200℃、時間は数秒から10分程度が好ましい。圧縮成形の温度は予備硬化されたサンプルが熔融する程度が好ましい。成形圧力は50~300kgf/cm²が好ましい。成形時間はサンプル量や予備硬化の度合い、金型の形状などに応じて最適化させる必要があるが、標準的な処方では、10gのサンプルを用いた場合、1分~10時間程度が好ましい。圧縮成形の際にはサンプルは粉末状、顆粒状、フレーク状、タブレット状、またはペレット状などにして金型に入れる。成形材料を粉碎する必要がある場合にはロール、乳鉢、冷凍粉碎機、各種ミル・ホモジナイザーなどを用いる。また、この段階で触媒、加水分解・縮合反応可能な多官能性ケイ素化合物、シラノール化合物、水、シリカ系架橋剤などを混合することが可能である。混合をより効果的にするために各種有機溶媒を用いてもよい。

【0063】圧縮成形後の材料を50~500℃に後加熱することにより、内部応力を低減させ、また耐熱性を向上させ得る。このようなアフターキュアの条件は材料の形状や成形条件に依存するが、一般に成形温度よりも若干低めの温度から加熱して徐々に昇温する方法が好ましい。アフターキュアを不活性ガス雰囲気や真空脱気条件で行うことにより材料の劣化を防止することか可能である。このようにして、弾性率の高い任意の形状の成形体を作製することができる。

【0064】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。シルセスキオキサンラダーポリマーとしては、昭和電工(株)のグラスレジン(商品名)で、ケイ素上の置換基の比がメチル基/フェニル基=2/1のGR-100を用いた。多官能性架橋剤としては、式(2)において $R^4 = Me$ 、 $k = 4$ (平均)(Me ;メチル基)であるコルコート(株)製のメチルシリケート-51を用いた。触媒であるジイソプロポキシビス(アセチルアセトン)チタンは、日本達達(株)製のT-50(イソプロピルアルコール溶液(75%))を使用した。

【実施例1】グラスレジンGR-100(30.05g)を電熱オーブンで160℃、70分間加熱した。重量減少率は2.06%であった。このサンプル(0.22g)をめのう乳鉢で粉碎し、あらかじめ110℃に加熱したIR錠剤成型器(円形:Φ1.3cm)にいれて110℃で5分間保持した後、110℃、10.4kgf/cm²の圧力で10分間プレスした。放冷した後、錠剤成型器を取り出し、クラックのない無色透明の成形体を得た。

【実施例2】GR-100を熱風乾燥器で110℃、4時間加熱し、予備硬化サンプルを得た。このサンプル10.8gを乳鉢で粉碎し、 $Ti(O-i-Pr)_2(acac)_2$ のイソプロパノール溶液(75重量%)を加えて混合した。この粉末をあらかじめ150℃に加熱した金型(1×10cm)に入れて5分間予備加熱した後、150℃/50.3kgf/cm²/4.4hの条件でプレスした。室温まで冷却した後、金型を取り外し、割れのない黄色半透明棒状成形体(8.6×9.9×98.2mm)を得た。この成形体の機械特性は、曲げ弾性率1.59GPa、最大強度19.1MPa、最大伸び1.2%であった。上記の機械特性はJIS-K7203NI準じて測定し、以下の実施例についても同様である。また5%重量減少温度は460.2℃、500℃における重量減少率は5.96%であった。上記の熱重量分析(TGA)は、約10mgの硬化物の破片を測定試料とし、窒素気流下(30mL/min)で20℃/minの昇温速度で測定し、以下の実施例についても同様である。

【0065】実施例3

GR-100を熱風乾燥器で110℃、4時間加熱し、予備硬化サンプルを得た。このサンプルに3重量%の $Ti(O-i-Pr)_2(acac)_2$ を加えて液体窒素浴中で冷凍粉碎を行った。こうして得られた粉末5.0gをあらかじめ150℃に加熱した金型(1×10cm)に入れて直ちに50.3kgf/cm²の圧力を加えて2.8時間プレスした。室温まで冷却した後、金型を取り外し、薄黄色半透明棒状成形体(3.7×9.9×97.9mm)を得た。この成形体の機械特性は、曲げ弾性率1.73GPa、最大強度24.7MPa、最

大伸び1.6%であった。また5%重量減少温度は494.2℃、500℃における重量減少率は5.11%であった。さらにJIS-K7201に準じて測定した酸素指数は49であった。

【0066】実施例4

GR-100と2.99重量%の $Ti(O-i-Pr)_2(acac)_2$ を乳鉢で粉碎・混合し、110℃の熱風乾燥器で2時間加熱して予備硬化サンプルを得た。この粉末約5gをあらかじめ150℃に加熱した金型(1×10cm)に入れ、10分間予備加熱した後、150℃/50.3kgf/cm²/1hの条件でプレスした。完全に硬化させる目的でプレス終了後直ちに金型を150℃の熱風乾燥器に入れて5時間加熱した。徐冷した後、室温でサンプルを取り出した。得られた成形体は薄黄色半透明棒状(3.4×9.8×97.8mm)であった。機械特性は、曲げ弾性率1.78GPa、最大強度24.7MPa、最大伸び1.5%であった。また5%重量減少温度は537.8℃、500℃における重量減少率は4.12%であった。

20 【0067】実施例5

GR-100約200gを100℃に加熱したニーダー(入江商会製卓上型ニーダーPBV-0.3型)に入れて30分間混練して熔融させ、3.0重量%の $Ti(O-i-Pr)_2(acac)_2$ を加えて30分間混練を行った。直ちにサンプルを取り出して黄色不透明の予備硬化物を得た。このサンプル約5gをあらかじめ150℃に加熱した金型(1×10cm)に入れ、5分間予備加熱した後、150℃/100.5kgf/cm²/1hの条件でプレスした。そのまま150℃で5時間熱風乾燥器で加熱し、徐冷した後サンプルを取り出した。薄黄色半透明棒状成形体(4.2×9.8×97.8mm)を得た。機械特性は、曲げ弾性率1.80GPa、最大強度34.1MPa、最大伸び2.6%であった。また5%重量減少温度は517.4℃、500℃における重量減少率は4.66%であった。

【0068】実施例6

GR-100 100gをテトラヒドロフラン100mlに溶解させ、1重量%の $Ti(O-i-Pr)_2(acac)_2$ を加えて均一溶液とした。この溶液を80℃のオイルバスに浸してロータリーエバポレーターで溶媒の減圧留去を行った。2時間後に加熱を止め、黄色透明の予備硬化物を得た。このサンプル5.46gを乳鉢で粉碎してあらかじめ150℃に加熱した金型(1×10cm)に入れ、5分間予備加熱した。その後、150℃/50.3kgf/cm²の条件で1分間プレスし、30秒間圧力を抜いてガス抜きを行った。150℃/100.5kgf/cm²/1hの条件でプレスした後、150℃で5時間加熱し、室温まで徐冷した後サンプルを取り出した。得られた成形体は薄黄色半透明棒状(4.1×9.8×97.4mm)であった。機械特性は、曲

15

げ弾性率 1.90 GPa、最大強度 22.4 MPa、最大伸び 1.3% であった。また 5% 重量減少温度は 529.0℃、500℃ における重量減少率は 4.06% であった。

【0069】実施例 7

グラスファイバー（ロービング、日東紡より購入したもの）をはさみで約 1 cm の長さに切断した。このグラスファイバー 2.27 g を実施例 6 で得られた予備硬化物 3.00 g と混合した。混合には乳鉢を使用した。グラスファイバーの体積が大きいためうまく混ぜ合わせることができなかった。この混合物を 150℃ に加熱した金型（1×10 cm）に入れ、150℃ で 5 分間予備加熱した。150℃/100.5 kgf/cm²/1 h の条件でプレスを行った。その後、熱風乾燥器で 150

16

℃/5 h の後加熱を行った。白色不透明棒状（3.2×10.0×100.1 mm、4.6765）でわずかに湾曲した成形体を得られた。50℃/80 min→80℃/80 min→100℃/40 h→150℃/100 min→180℃/2 h→オープン内で徐冷→室温）の条件でポストキュアを行った。機械特性は、曲げ弾性率 5.74 GPa、最大強度 67.2 MPa、最大伸び 1.5% であった。

【0070】

10 【発明の効果】本発明によりオルガノポリシルセスキオキサン（ケイ素）の耐熱性、耐磨耗性等の優れた特性を維持しつつ、従来では困難であった任意形状の硬化成形体を容易に製造することができる。